

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5 - 2 2 0 3 4 9	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 220349
(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 8 月 3 1 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) August 31 day
(54) 【発明の名称】 酸化窒素の処理方法及び処理装置	(54) [Title of Invention] TREATMENT METHOD AND TREATMENT APPARATUS OF NITROGEN OXIDE
(51) 【国際特許分類第 5 版】 B01D 53/36 101 Z 9 042-4D A 9042-4D 102 C 9042-4D B01J 23/14 A 8017-4G F01N 3/08 B 7910-3G F23J 15/00 A 6850-3K	(51) [International Patent Classification 5th Edition] B01D 53/36 101 Z 9042-4D A 9042-4D 102 C 9042-4D B01J 23/14 A 8017-4G F01N 3/08 B 7910-3G F23J 15/00 A 6850-3K
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 5	[Number of Claims] 5
【全頁数】 8	[Number of Pages in Document] 8
(21) 【出願番号】 特願平 4 - 2 8 7 3 7 7	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 287377
(22) 【出願日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 1 0 月 2 6 日	(22) [Application Date] 1992 (1992) October 26 day
(31) 【優先権主張番号】 特願平 3 - 3 1 7 2 6 3	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 3 - 317263
(32) 【優先日】 平 3 ( 1 9 9 1 ) 1 2 月 2 日	(32) [Priority Date] Hei 3 (1991) December 2 day
(33) 【優先権主張国】 日本 ( J P )	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 2 8 4	[Applicant Code] 000000284
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社	[Name] OSAKA GAS CO. LTD. (DB 69-057-3274)
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 守家 浩二	[Name] Mori house Koji
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内	[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) 【発明者】

【氏名】 土肥 祥司

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番  
2 号 大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 中山 勝利

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番  
2 号 大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 中平 貴年

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番  
2 号 大阪瓦斯株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 酸化窒素を還元ガスとともに触媒に接触させて、酸化窒素を窒素に還元する選択還元法による酸化窒素の処理方法及びその装置において、触媒の合成が比較的容易にできるとともに、長期間の使用においてもその還元活性を失い難い触媒を採用した酸化窒素の処理方法及びその装置を得る。

【構成】 触媒として錫 (Sn) 又は酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) を主成分とする材料を採用するとともに、還元ガスとして炭化水素を採用し、選択還元法による NO<sub>x</sub> の還元・分解を 300℃ 以上でおこなう。装置としては、錫 (Sn) 又は酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) を主成分とする材料が配設される触媒反応部 6 と、触媒反応部 6 に酸化窒素と炭化水素を同時に供給する供給手段 8 を備え、さらに触媒反応部 6 を保温する保温手段 8 を設けて酸化窒素の処理装置を構成する。

(72) [Inventor]

[Name] Dohi Shoji

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Nakayama Katsutoshi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Nakahira your year

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

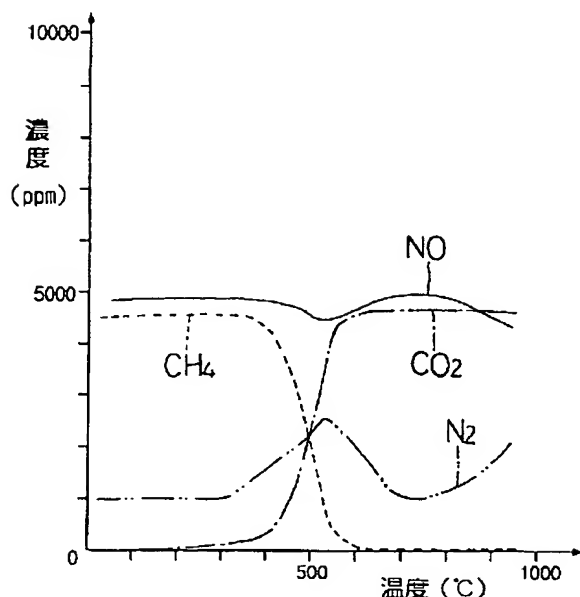
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] You obtain treatment method and its equipment of nitrogen oxide which adopts catalyst which is difficult to lose reduction activity nitrogen oxide with the reducing gas contacting catalyst, as it can make synthesis of catalyst relatively easy in treatment method and its equipment of nitrogen oxide due to the selective reduction method which reduces nitrogen oxide in nitrogen, at time of using long period.

[Constitution] As material which designates tin (Sn) or tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component as the catalyst is adopted, hydrocarbon is adopted as reducing gas, reduction\* disassembly of NO<sub>x</sub> with selective reduction method is done with the 300 °C or higher. As equipment, it has with tin (Sn) where material which designates the tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component is arranged or catalytic reaction section 6 and then nitrogen oxide and supply means which supplies hydrocarbon simultaneously for the catalytic reaction section 6, furthermore it provides temperature-holding means 8 which catalytic reaction section 6 temperature-holding is done and



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化窒素を還元ガスとともに触媒に接触させて、前記酸化窒素を窒素に還元する選択還元法による酸化窒素の処理方法であって、

前記触媒が錫 (Sn) 又は酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) を主成分とする材料であるとともに、前記還元ガスが炭化水素であり、前記選択還元法による還元反応を 300℃ 以上でおこなう酸化窒素の処理方法。

【請求項 2】 前記触媒が錫 (Sn) とアルミニウム (Al) との複合酸化物である請求項 1 記載の酸化窒素の処理方法。

【請求項 3】 前記炭化水素がメタンであるとともに、前記触媒が酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) を主成分とする材料であり、前記選択還元法による還元反応を 300～700℃ でおこなう請求項 1 記載の酸化窒素の処理方法。

【請求項 4】 錫 (Sn) 又は酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) を主成分とする触媒が設けられる触媒反応部 (6) と、前記触媒反応部 (6) に酸化窒素と炭化水素を同時に供給する供給手段とを備え、さらに前記触媒反応部 (6) を保温する保温手段 (8) を設けた酸化窒素の処理装置。

## [Claim(s)]

[Claim 1] Nitrogen oxide with reducing gas contacting catalyst, being a treatment method of the nitrogen oxide due to selective reduction method which reduces aforementioned nitrogen oxide in nitrogen,

It is a material where aforementioned catalyst designates tin (Sn) or the tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component and also, aforementioned reducing gas is the hydrocarbon, processing method of nitrogen oxide which does reduction reaction due to the aforementioned selective reduction method with 300 °C or higher.

[Claim 2] Treatment method of nitrogen oxide which is stated in Claim 1 where the aforementioned catalyst is composite oxide of tin (Sn) and aluminum (Al).

[Claim 3] Aforementioned hydrocarbon is methane and also, it is a material where the aforementioned catalyst designates tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component, processing method of nitrogen oxide which is stated in Claim 1 which does reduction reaction due to the aforementioned selective reduction method with 300 to 700 °C.

[Claim 4] Treatment apparatus of nitrogen oxide which provides temperature-holding means (8) which catalytic reaction section where catalyst which designates tin (Sn) or tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as the main component is arranged (6) with, has with nitrogen oxide and supply means which supplies

【請求項 5】 前記触媒が錫（Sn）とアルミニウム（Al）との複合酸化物である請求項 4 記載の酸化窒素の処理装置。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エンジン、ボイラ等の排ガス中に含有される酸化窒素の無害化等を目的として提案されている酸化窒素の処理方法及びその装置に関するものであり、さらに詳細には酸化窒素を還元ガスとともに触媒に接触させて、酸化窒素を窒素に還元する選択還元法による酸化窒素の処理方法及びこの方法を採用する装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、このような酸化窒素の還元処理においては、銅-ゼオライト系化合物が触媒として使用されてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この触媒に関しては、活性のあるゼオライトの合成が難しく、当該ゼオライトが高価であることや、活性成分である銅が硫黄に被毒を受け易い等の問題があり、使用勝手が悪かった。

【0004】 よって本発明の目的は、触媒の合成が比較的容易にできるとともに、長期間の使用においてもその還元活性を失い難い触媒を採用した酸化窒素の処理方法及びその装置を得ることにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するための本発明による酸化窒素の処理方法の特徴手段は、触媒が錫（Sn）又は酸化錫（SnO<sub>2</sub>）を主成分とする材料であるとともに、還元ガスとして炭化水素を採用し、選択還元法による還元反応を 300℃ 以上でおこなうことにある。さらに、本発明による酸化窒素の処理装置の特徴構成は、錫（Sn）又は酸化錫（SnO<sub>2</sub>）を主成分とする触媒が配設される触媒反応部と、触媒反応部に酸化

hydrocarbon simultaneously for aforementioned catalytic reaction section(6), furthermore temperature-holding it does aforementioned catalytic reaction section (6).

[Claim 5] Treatment apparatus of nitrogen oxide which is stated in Claim 4 where the aforementioned catalyst is composite oxide of tin (Sn) and aluminum (Al).

# [Description of the Invention]

## [0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention, engine, rendering harmless etc of nitrogen oxide which is contained in boiler or other exhaust gas being a treatment method of nitrogen oxide which is proposed as object and something regarding its equipment, to be, Furthermore nitrogen oxide with reducing gas contacting catalyst in detail, it is something regarding treatment method of nitrogen oxide due to selective reduction method which reduces nitrogen oxide in nitrogen and equipment which adopts this method.

## [0002]

[Prior Art] copper - zeolite type compound it was used until recently, regarding reduction process of this kind of nitrogen oxide, as catalyst.

## [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] But, synthesis of zeolite which has activity in regard to this catalyst, was difficult, there was a or other problem where copper where the this said zeolite is expensive, its active component is easy to receive poisoning to the sulfur, use selfishness was bad.

[0004] Depending, as for object of this invention, as it can make synthesis of catalyst relatively easy, are treatment method of nitrogen oxide which adopts the catalyst which is difficult to lose reduction activity at time of using long period and times when its equipment is obtained.

## [0005]

[Means to Solve the Problems] Feature means of processing method of nitrogen oxide due to this invention in order to achieve this object is material where catalyst designates tin (Sn) or tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component there are times which adopt hydrocarbon and also, as reducing gas, they do reduction reaction due to selective reduction method with the 300℃ or higher. Furthermore, feature constitution of treatment apparatus of nitrogen oxide due to this invention, has with

窒素と炭化水素を同時に供給する供給手段とを備え、さらに触媒反応部を保温する保温手段が設けたことにあり、その作用・効果は次の通りである。

#### 【0006】

【作用】つまり本願の酸化窒素の処理方法を使用する場合は、処理対象の酸化窒素が炭化水素とともに供給され、300℃以上に維持された錫及び酸化錫を主成分とする化合物の触媒作用により、炭化水素と反応し、窒素、二酸化炭素、水に変化する（ここで、窒素については還元反応となっている。）この反応は、酸素共存下においても選択的に進行することができ、例えば、エンジンから排出される排ガス内に含有される酸化窒素を良好に無害化できる。また、この触媒は処理時間の経過により被毒されることはなく、その合成も比較的容易である。

【0007】本願の酸化窒素の分解処理装置を使用する場合は、供給手段により触媒反応部に酸化窒素および炭化水素が供給され、触媒反応部を所定の温度域（300℃以上）に維持することにより、前述の選択還元、もしくは直接分解反応が行われる。

#### 【0008】

【発明の効果】本願に採用される触媒はSnもしくはSnO<sub>2</sub>を主成分とするため、触媒の合成が比較的容易にできるとともに、劣化を起こさず長期間の使用に対応できるようになった。さらに、例えば還元ガスとしてメタンを採用する場合は、都市ガスの主成分であるメタンが使用できるため、これを燃料とした燃焼器において、同一の都市ガス供給元から燃焼器をバイパスしてメタンを燃焼器の排ガス中に供給して、混合状態のガスを触媒部に導くだけでNO<sub>x</sub>フリーの清浄なガスを得ることが可能となった。即ち、燃焼器への適応が非常に容易であるとともに、装置構成においても、プロパン等のボンベを別個に設置する必要がないため、省スペースな排ガス浄化システムを提供できた。

#### 【0009】

【実施例】本願の実施例を図面に基づいて説明する。図

nitrogen oxide and supply means which supplies hydrocarbon simultaneously for catalytic reaction section and catalytic reaction section where catalyst which designates tin (Sn) or tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component is arranged, furthermore is a thing which temperature-holding means which catalytic reaction section the temperature-holding is done provides, action \* effect is as follows.

#### [0006]

[Work or Operations of the Invention] In other words when treatment method of nitrogen oxide of this application is used, nitrogen oxide of treatment target is supplied with hydrocarbon. It reacts with hydrocarbon with catalysis of compound which designates the tin and tin oxide which are maintained to 300 °C or higher as the main component, changes in nitrogen, carbon dioxide and water (Here, it has become reduction reaction concerning nitrogen.) as for this reaction, in under oxygen copresence selectively it to be possible fact that it advances, rendering harmless is possible nitrogen oxide which is contained inside the exhaust gas which is discharged from for example engine satisfactorily. In addition, as for this catalyst there are not times when poisoning it is done depending upon passage of process time, also synthesis is relatively easy.

[0007] When digestion process equipment of nitrogen oxide of this application is used, nitrogen oxide and the hydrocarbon are supplied by catalytic reaction section by supply means, aforementioned selection reduction, or decomposition reaction is done directly by maintaining the catalytic reaction section in specified temperature region (300 °C or higher).

#### [0008]

[Effects of the Invention] Catalyst which is adopted for this application in order to designate the Sn or SnO<sub>2</sub> as main component, as it can make synthesis of the catalyst relatively easy, did not cause deterioration and reached the point where it can correspond to use of long period. Furthermore, case methane is adopted as for example reducing gas, because you can use methane which is a main component of city gas, combustor bypass doing from same city gas supplier in combustor which designates this as the fuel, supplying methane in exhaust gas of combustor, just leads the gas of mixed state to catalyst part it became possible to obtain clean gas of NO<sub>x</sub> free. Namely, adaptation to combustor is very easy and also, regarding the equipment configuration, because it is not necessary to install propane or other gas cylinder separately, the space-saving exhaust gas cleaning system could be offered.

#### [0009]

[Working Example(s)] Working Example of this application ba

1には本願の発明をガスエンジンヒートポンプ（GHPと略称する）に適応する場合の燃焼・排気系1の構成が示されている。このガスエンジンヒートポンプのガスエンジン2には燃料ガス供給系3及び燃焼空気供給系4よりそれぞれ燃料ガスpと燃焼用空気aが供給される。そして、ガスエンジン2内の燃焼により発生する酸化窒素を含有する排気ガスgが排気系5へ放出される。この排気系5には、ペレット状に成型された錫及び酸化錫を主成分とする化合物が配設されている触媒反応部6が介装されている。また使用に際して、この触媒反応部6を反応に適した温度に維持する保温手段としての保温装置8が、触媒反応部6の周部に設置されている。従って、触媒反応部6は排ガスgの保有する熱と、保温装置8により反応に適当な温度に保たれる（ここで、ガスエンジンによる排ガスの温度が十分に高い場合は、この保温装置8は必要とされない）。一方、図示するようにガスエンジン2をバイパスして還元ガスである燃料ガスpを燃料ガス供給系3から直接排気系5へ導くバイパス系9が設けられている。このバイパス系9にはマスフローコントローラといった流量制御器10が配設されており、バイパス系9より排ガスgに供給される還元ガス（燃料ガス）の量（排ガスに対する還元ガスの量）が制御される。そして運転状態において、酸化窒素を含有する排ガスは、触媒反応部6を通過することにより浄化されて排気側7へ排出される。この構造において、排気系5、バイパス系9、流量制御器10は、触媒反応部6に酸化窒素及び還元ガスを同時に供給する。そこで、この機構を供給手段と呼ぶ。

【0010】以下に上述の燃焼・排気系1の作動について、還元ガスとしてメタンを例に採った場合について説明する。

#### 1 浄化性能（還元ガス：メタン）

ガスエンジン2の燃料ガスpとして、13A都市ガス（メタン）を使用する。ここで、ガスエンジン2を理論空燃比より酸素過剰（ $\lambda > 1$ ）な状態で燃焼させ、この排熱と保温装置8により触媒反応部6の温度を530℃付近に維持する。SV値（ガス流量／反応部容積）は10000h<sup>-1</sup>になるように調節する。上記の条件下での燃料ガスpの混入比（排ガスg量に対するバイパスされる燃料ガスの比）と排ガスg中に含有される酸化窒素の浄化率及び触媒の関係を表1に示した。（この表には、錫（Sn）及び酸化錫（SnO<sub>2</sub>）を主体とした化合物として、金属より合成した酸化錫（Aで示す）、塩化錫により合成した酸化錫（Bで示す）、蓚酸錫より合成した酸

sed on the drawing is explained. Constitution of combustion \* exhaust system 1 when it is adapted to gas engine heat pump (GHP it abbreviates. ) has been shown invention of this application in Figure 1. Respective fuel gas p and combustion air a are supplied to gas engine 2 of this gas engine heat pump from fuel gas supply system 3 and combustion air supply system 4. exhaust gas g which contains nitrogen oxide which occurs and, due to the combustion inside gas engine 2 is discharged to exhaust system 5. catalytic reaction section 6 where tin which molding is done to this exhaust system 5, in pellet condition and compound which designates the tin oxide as main component are arranged is introduced. In addition temperature-holding equipment 8 as temperature-holding means which is maintained in temperature which is suited for reaction at time of use, this catalytic reaction section 6, is installed in perimeter of catalytic reaction section 6. Therefore, as for catalytic reaction section 6 (When here, temperature of exhaust gas due to gas engine is high in the satisfactory, this temperature-holding equipment 8 is not needed. ) which a reaction is maintained at suitable temperature by heat and temperature-holding equipment 8 which the exhaust gas g possesses. On one hand, as illustrated, bypass doing gas engine 2, bypass 9 which it leads from fuel gas supply system 3 directly to exhaust system 5 has been provided fuel gas p which is a reducing gas. flow controller 10 such as mass flow controller is arranged in this bypass 9, the quantitative (For exhaust gas quantity of reducing gas) of reducing gas (fuel gas) which is supplied to exhaust gas g is controlled from bypass 9. And in operating condition, exhaust gas which contains nitrogen oxide depends on passing catalytic reaction section 6 and is purified and is discharged to the exhaust side 7. In this construction, exhaust system 5 and bypass 9, flow controller 10 supplies the nitrogen oxide and reducing gas to catalytic reaction section 6 simultaneously. Then, this mechanism is called supply means.

[0010] You explain below concerning when methane is taken as example concerning operation of above-mentioned combustion \* exhaust system 1, as the reducing gas.

#### 1 cleaning performance (reducing gas : methane)

As fuel gas p of gas engine 2, 13A city gas (methane) is used. Here, gas engine 2 from theoretical air-fuel ratio oxygen excess ( $\lambda > 1$ ) burning with state, it maintains temperature of catalytic reaction section 6 in 530 °C vicinity with this waste heat and temperature-holding equipment 8. In order to become 10000 h<sup>-1</sup>, you adjust SV value (gas flow / reaction part volume). mixing ratio of fuel gas p under above-mentioned condition (bypass for exhaust gas g quantity is done ratio of fuel gas which) with the cleaning ratio of nitrogen oxide which is contained in exhaust gas g and relationship of the catalyst were shown in Table 1. (In this chart, compound which designates tin (Sn) and tin oxide (SnO<sub>2</sub>) as main component doing. From metal is

化錫（Cで示す）、テトライソプロキシ錫（テトラアルコキシ錫と一般に称される）とトリイソプロポキシアルミニウム（トリアルコキシアルミニウムと一般に称される）とを、1対1の割合で混合して合成した錫及びアルミニウムの複合酸化物（Dで示す）、及びDと同様の製法によるが、錫とアルミニウムの割合が1対9である複合酸化物（Eで示す）の各結果が示されている。）

synthesized tin oxide (It shows with A. ) which, Is synthesized with tin chloride tin oxide (It shows with B. ) which, From tin oxalate tin oxide (It shows with C. ) which is synthesized, tetra isopro キシtin (It is named in tetra alkoxy tin and generality. ) with tri isopropoxy aluminum (It is named in trialkoxy aluminum and generality. ) with, mixing at ratio of 1-to-1, the composite oxide (It shows with D. ) of tin and aluminum which it synthesizes, it depends on production method which is similar to and D, but each result of composite oxide (It shows with E. ) where ratio of tin and aluminum is the 1-to-9 is shown. )

【0011】

[0011]

【表1】

[Table 1]

GHP適用例の浄化性能（530℃, SV10000, 酸素3%, 13A）

触媒 混入比	A 金 属 より合成	B 塩 化 錫 より合成	C 蓚 酸 錫 より合成	D テトライソプロ ポキシアルミニ ウムより合成	E 同 左
0.0025	30%	31%	35%	40%	42%
0.005	42%	40%	46%	58%	60%
0.01	55%	53%	60%	68%	70%

【0012】結果、還元ガスであるメタンの混入比の増加に従って酸化窒素の除去率が上昇した。この状態において排ガス中には当然酸化窒素、メタン、酸素、二酸化炭素が共存しており、酸化窒素が還元されていることより選択還元が起こっていることがわかる。また錫単体の酸化物と錫とアルミニウムの酸化物とを比較すると、複合酸化物のほうが良好な浄化性能を示した。ここで、排ガス中の酸化窒素の代表例としてのNO、NO<sub>2</sub>に対するメタンの触媒上での反応は、以下のように記述される。

[0012] Following to increase of mixing ratio of methane which is a resultant a reducing gas, removal rate of nitrogen oxide rose. nitrogen oxide, methane, oxygen and carbon dioxide have coexisted in the exhaust gas naturally in this state, it understands from fact that the nitrogen oxide is reduced that selection reduction has happened. In addition when it compares with oxide of tin unit and tin and oxide of aluminum, cleaning performance where compound oxide is satisfactory was shown. Here, as representative example of nitrogen oxide in exhaust gas reaction on catalyst of the methane for NO and NO<sub>2</sub> is described, like below the.

【0013】

[0013]

【化1】 $4\text{NO} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[Chemical Formula 1]  $4\text{NO} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

このような反応によりNO<sub>x</sub>は還元され窒素、二酸化炭素、水に変化して、無害化される。

NO<sub>x</sub> is reduced by this kind of reaction and changes in the nitrogen, carbon dioxide and water rendering harmless is done.

【0014】2 還元温度（還元ガス：メタン）

[0014] 2 reduction temperature (reducing gas: methane)

2-1 酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )

触媒を酸化錫とする場合の反応温度と酸化窒素の還元性能の関係を、図2に基づいて説明する。使用した装置構成は図1のものと同様である。

## 実験時の条件

NO濃度 1000 ppm

SV値 (ガス流量/反応部容積) 25000 h<sup>-1</sup>  
還元ガス メタン

## 温度変化に伴う還元性能の変化

図2は、縦軸が夫々のガスの濃度を、横軸が触媒反応部の温度を示している。一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) が実線で、メタン ( $\text{CH}_4$ ) が破線で、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) が一点鎖線で、窒素 ( $\text{N}_2$ ) が二点鎖線で示されている。さらに各ガスの濃度のスケールについては、メタン、二酸化炭素は図左に示すスケールに従い、窒素、一酸化窒素のスケールはそれぞれ、0~500 ppm、0~2000 ppmである。温度変化に伴う還元性能について温度の上昇に従って説明する。

(a) 100~300℃の温度域においては、ほとんど反応は起こっていない。

(b) 300~700℃域においてメタンの濃度が減少するとともに、窒素の出現が確認でき、さらに二酸化炭素の濃度も上昇している。このとき、一酸化窒素の減少量は、窒素の出現量にモル比で対応している。ここで、酸素量は完全に0となっていないことより選択還元が起こっていることがわかる。ただし、窒素の出現量は、530℃程度をピークとして700℃に到るまでに減少傾向に転じる。

(c) 700℃~800℃で、窒素の出現が微小になるとともに、800℃以上の温度域においては、窒素の濃度が増加傾向に転じている。ここでは、この温度域において化合物が有する一酸化窒素の直接分解特性が現れているものと考えられる。

【0015】2-2 複合酸化物 (還元ガス: メタン)

還元触媒を錫及びアルミニウムの複合酸化物 (表1にお

2-1 tin oxide ( $\text{SnO}_2$ )

You explain reaction temperature when catalyst is designated as tin oxide and relationship of reduction performance of nitrogen oxide, on basis of Figure 2. equipment configuration which you use is similar to those of Figure 1.

## Condition when experimenting

NO density 1000 ppm

SV value (gas flow/ reaction part volume) 25000 h<sup>-1</sup>  
Reducing gas methane

## Accompanies temperature change change of reduction performance which

As for Figure 2, vertical axis concentration of gas of respectively, the horizontal axis has shown temperature of catalytic reaction section. nitrogen monoxide ( $\text{NO}$ ) being solid line, methane ( $\text{CH}_4$ ) being dashed line, carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) being the dot-dash line, nitrogen ( $\text{N}_2$ ) is shown with double-dot dash line. As for methane and carbon dioxide scale of nitrogen and nitrogen monoxide respectively, is 0 to 500 ppm and 0 to 2000 ppm in accordance with scale which is shown on figure left, furthermore concerning scale of the concentration of each gas. Following to rise of temperature concerning reduction performance which accompanies temperature change, you explain.

(A) Regarding temperature region of 100 to 300 °C, reaction has not happened for the most part.

(B) As concentration of methane decreases in 300 to 700 °C limits, be able to verify the appearance of nitrogen, furthermore also concentration of carbon dioxide rises. This time, reduced weight of nitrogen monoxide corresponds to appearance quantity of nitrogen with mole ratio. Here, as for amount of oxygen it understands from fact that it does not become 0 completely that selection reduction has happened. However, appearance quantity of nitrogen with 530 °C extent as the peak until 700 °C changes in decrease tendency.

(C) As with 700 °C to 800 °C, appearance of nitrogen becomes minute, concentration of nitrogen changes in increase tendency regarding temperature region of 800 °C or higher. Here, nitrogen monoxide which compound has in this temperature region directly it is thought thing where degradability has appeared.

[0015] 2-2 compound oxide (reducing gas: methane)

Reducing catalyst compound oxide of tin and aluminum (Thos



けるD、Eで記載のもの)とする場合の酸化窒素の処理方法に於ける、反応温度と酸化窒素の還元性能の関係を、図3に基づいて説明する。

#### 実験時の条件

NO濃度 500 ppm

SV値(ガス流量/反応部容積) 10000 h<sup>-1</sup>

還元ガス メタン

温度変化に伴う還元性能の変化

複合酸化物Dの結果が実線で、複合酸化物Eの結果が破線で示されている。結果、300℃以上の温度域において、一酸化窒素の還元、分解反応が起こっている(他のガスについては、記載を省略する)。

【0016】酸化錫、複合酸化物の結果を、今日提案されている化合物による酸化窒素の分解除去と比較すると(この場合通常反応濃度は800℃程度以上)、本願の選択還元における反応温度域が300℃以上と低く、一般の燃焼機器に対して適応しやすくなっている。

#### 【0017】3 耐久性

図4に、上記の複合酸化物Dの還元性能の経時変化をの調査結果を示した。

横軸 時間(日)、縦軸 脱硝率(%)

#### 実験時の条件

反応温度 500 °C

触媒 錫/アルミニウム混合比1対1の複合酸化物

適応 GHP

還元ガス メタン(13A)

混合比(バイパス比) 0.005

結果、1000日に渡って脱硝率は変化していない。よって本願の触媒が被毒を受け難いものであることが判る。

e which are stated with in D and E in Table 1. ) with in treatment method of the nitrogen oxide when it does, on basis of Figure 3 you explain relationship of reduction performance of reaction temperature and nitrogen oxide.

#### Condition when experimenting

NO density 500 ppm

SV value (gas flow / reaction part volume) 10000 h<sup>-1</sup>

Reducing gas methane

Accompanies temperature change change of reduction performance which

Result of compound oxide D being solid line, result of compound oxide E is shown with the dashed line. result, in temperature region of 300 °C or higher, (Concerning other gas, statement is abbreviated. ) where reduction and decomposition reaction of nitrogen monoxide have happened.

[0016] When it compares with decomposition and removal of nitrogen oxide due to compound which result of tin oxide and compound oxide, today is proposed (In this case usually reaction concentration 800 °C extent or greater ), reaction temperature region in the selection reduction of this application 300 °C or higher has become low, easy to be adapted vis-a-vis general combustion equipment.

#### [0017] 3 durability

In Figure 4, research result of change over time of reduction performance of the above-mentioned compound oxide D was shown.

Horizontal axis time (day), vertical axis NOx removal efficiency (%)

#### Condition when experimenting

Reaction temperature 500 °C

Composite oxide of catalyst tin / aluminum proportion 1-to-1

Adaptation GHP

Reducing gas methane (13A)

Proportion (bypass ratio) 0.005

NOx removal efficiency has not changed result, over 1000 day. Depending it understands that it is something to which catalyst of the this application is difficult to receive poisoning

## 【0018】〔別実施例〕1（還元ガス；エチレン）

上記の実験例において検討した化合物（A、D、E）に対して、還元ガスをエチレンとした場合の反応温度と酸化窒素の還元性能の関係を、図5に基づいて説明する。

## 実験時の条件

NO濃度 500 ppm  
SV値（ガス流量／反応部容積） 10000 h<sup>-1</sup>  
還元ガス エチレン（500 ppm）

## （1）温度変化に伴う還元性能の変化

酸化スズAの結果が実線で、複合酸化物Dの結果が破線で、複合酸化物Eの結果が一点鎖線で示されている。結果、300℃以上の温度域において、一酸化窒素の還元、分解反応が起こっており、500℃近傍において十分の還元性能を示している。この実験例においては、複合酸化物Eの結果が、還元能力、還元の始まる低温側温度限界において最も良好である（他のガスについては、記載を省略する。）。

## 【0019】〔別実施例〕2（還元ガス；プロピレン、LPG）

還元ガスとしてプロピレン、LPGを使用した場合の結果を、表2（プロパンのみを使用）、表3（プロピレン、プロパンを主体とするLPGを使用）に基づいて説明する。

## 1 浄化性能（還元ガス；プロピレン、LPG）

表1に対応する結果を表2、表3に示す。

## 【0020】

## [0018] [Another Working Example] 1 (reducing gas; ethylene)

You explain reaction temperature when reducing gas is designated as ethylene vis-a-vis compound (A, D and E) which was examined in above-mentioned Working Example, and relationship of reduction performance of nitrogen oxide, on basis of the Figure 5.

## Condition when experimenting

NO density 500 ppm  
SV value (gas flow / reaction part volume) 10000 h<sup>-1</sup>  
Reducing gas ethylene (500 ppm)

## (1) Accompanies temperature change change of reduction performance which

Result of tin oxide A being solid line, result of compound oxide D being the dashed line, result of compound oxide E is shown with dot-dash line. result, in temperature region of 300 °C or higher, reduction and hydrolysis reaction of the nitrogen monoxide have happened, have shown reduction performance of fully in the 500 °C vicinity. Regarding this Working Example, result of compound oxide E, is satisfactoriest in the low temperature side temperature limit where reducing capability and reduction start, (Concerning other gas, statement is abbreviated.).

## [0019] [Another Working Example] 2 (reducing gas; propylene and LPG)

You explain result when propylene and LPG are used as reducing gas, the Table 2 (Only propane use), on basis of Table 3 (LPG which designates propylene and propane as main component use).

## 1 cleaning performance (reducing gas; propylene and LPG)

Result which corresponds to Table 1 is shown in Table 2 and the Table 3.

## [0020]

【表 2】

[Table 2]

GHP適用例の浄化性能 (410°C, SV10000, 酸素3%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

触 媒 混 入 比	A 金 属 より合成	B 塩 化 錫 より合成	C 砒 酸 錫 より合成	D テトラソロ ホスフィン トリソロ ホスフィン より合成	E 同 左
0.0025	40%	41%	45%	50%	38%
0.005	56%	55%	58%	68%	45%
0.01	72%	70%	76%	88%	55%

【0021】

[0021]

【表 3】

[Table 3]

GHP適用例の浄化性能 (500°C, SV10000, 酸素3%, LPG)

触 媒 混 入 比	SnO <sub>2</sub> 金属より合成	SnO <sub>2</sub> 塩化錫より合成	SnO <sub>2</sub> 砒酸錫より合成
0.0025	50%	50%	54%
0.005	63%	62%	66%
0.01	75%	76%	81%

【0022】結果、還元ガスとしてのメタンの場合と同様に還元ガスの混入比に比例して酸化窒素の除去率が上昇している。排ガス中には当然酸化窒素、還元ガス、酸素、二酸化炭素が共存しており、酸化窒素が還元されていることより選択還元が起こっていることがわかる。酸化窒素は還元され窒素と二酸化炭素と水とに変化し、無害化される。還元ガスとして採用されるメタンとプロピレンもしくはLPGの脱硝能力を比較すると、後者のほうが、10～20%高い性能を示している。

[0022] Being proportionate to mixing ratio of reducing gas in same way as the case of methane, as result and reducing gas removal rate of nitrogen oxides. nitrogen oxide, reducing gas, oxygen and carbon dioxide have coexisted in the exhaust gas naturally, it understands from fact that nitrogen oxide is reduced that selection reduction has happened. nitrogen oxide is reduced and in nitrogen and carbon dioxide and water changes, rendering harmless is done. When denitration capacity of methane and propylene or LPG which are adopted as reducing gas is compared, the latter, has shown the 10 to 20 % high performance.

【0023】2 還元温度

[0023] 2 reduction temperature

図2、図3に対応するプロパン及びプロピレンを使用した場合の反応温度と還元性能の関係を図6、図7に示した。

Reaction temperature when propane and propylene which correspond to Figure 2 and Figure 3 are used and relationship of reduction performance were shown in the Figure 6 and Figure 7.

【0024】2-1 酸化錫 (SnO<sub>2</sub>)[0024] 2-1 tin oxide (SnO<sub>2</sub>)

酸化錫の結果を、図6に基づいて反応温度とともに説明する。

(a) 100~300℃の温度域において、NOx濃度は徐々に減少している。

(b) 300~600℃域においてプロパンの濃度が減少するとともに、窒素の出現が確認できるとともに、二酸化炭素の濃度も上昇している。ここで、酸素量は完全に0となっていないことより選択還元が起こっていることがわかる。ただし、窒素の出現量は、480℃付近をピークとして600℃に到るまでに減少傾向に転じる。

(d) 600℃以上の温度域においては、窒素の出現量は微量ながら、温度上昇とともに、増加している。この現象はメタン同様に、酸化錫による直接分解反応によるものと考えられる。

[0025] この例においてはプロパンの全排ガス量に対する濃度を0.1%としたが、濃度を上げて0.5%とした場合でも、良好に酸化窒素の還元が行われた。

[0026] 2-2 複合酸化物(還元ガス; プロピレン)

図7に酸化錫( $\text{SnO}_2$ )の結果(実線で示す)と複合酸化物(D(破線で示す)、E(一点鎖線で示す))を対象とした比較結果を示した。図からも明らかなように、複合酸化物は酸化錫よりも、強い還元性能を示しており、この例の場合は、錫の混合比に係わらず、ほぼ同程度の高い還元能を示している。一方、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )の割合の増加に伴って、有効な温度領域が低温側へ移行している。したがって、この化合物は、非常に使用勝手が良い。

[0027] [別実施例] 3 ディーゼル機関

表4に本願の酸化窒素の処理方法をディーゼル機関に適用した場合の結果をしめす。検討の対象とした物質は、上述のものと同様である(表1におけるA、B、C、D、Eに示す)。

[0028]

On basis of Figure 6 with reaction temperature you explain result of the tin oxide.

(A) In temperature region of 100 to 300 °C, it has decreased NOx density gradually.

(B) As concentration of propane decreases in 300 to 600 °C limits, as you can verify the appearance of nitrogen, also concentration of carbon dioxide rises. Here, as for amount of oxygen it understands from fact that it does not become 0 completely that selection reduction has happened. However, appearance quantity of nitrogen with 480 °C vicinity as the peak until 600 °C changes in decrease tendency.

(D) Regarding temperature region of 600 °C or higher, as for appearance quantity of the nitrogen trace has increased and others, with temperature rise. This phenomenon methane in same way, thing directly due to the decomposition reaction due to tin oxide is thought.

[0025] Concentration for all amount of exhaust gas of propane regarding this example was designated as 0.1 %, but increasing concentration, reduction of the nitrogen oxide was done satisfactorily even with when it makes 0.5 %.

[0026] 2-2 compound oxide (reducing gas; propylene)

Result of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) (It shows with solid line.) with comparative result which designates composite oxide (D (It shows with dashed line.), E (It shows with dot-dash line.)) as the object was shown in Figure 7. As been clear even from figure, composite oxide has shown strong reduction performance in comparison with tin oxide, in case of this example, without relating to proportion of tin, reduction capability where same extent is almost high has been shown. On one hand, effective temperature region has moved to low temperature side attendant upon the increase of ratio of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ). Therefore, as for this compound, use selfishness is very good.

[0027] [Another Working Example] 3 diesel engine

Processing method of nitrogen oxide of this application result when it is adapted to the diesel engine is shown in Table 4. As for substance which is made object of examination, (It shows in A, B, C, D and E in Table 1.) which is similar to above-mentioned ones.

[0028]

【表 4】

[Table 4]

## ディーゼル機関適用例の浄化性能

(410°C, SV10000, 酸素3%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

触 媒 混 入 比	A 金 属 より合成	B 塩 化 錫 より合成	C 砒 酸 錫 より合成	D テトライソプロ ポキシアルミ ニウムより合成	E 同 左
0	30%	32%	33%	42%	28%
0.0025	50%	51%	55%	60%	48%
0.005	66%	65%	68%	78%	55%
0.01	82%	80%	86%	92%	58%

【0029】結果、十分な分解能を示している。さて、ディーゼル機関の場合は、通常排ガス中には、エチレンなどの不飽和炭化水素が含まれているため、この機関に適応する場合は、還元ガスとしての炭化水素を特別に別系統から添加せずとも炭化窒素の浄化をおこなうことが可能である。

## 【0030】〔その他の別実施例〕

(イ) 還元ガスとしては、以上の例で示したメタン(13A)、エチレン、プロパン(LPG)、プロピレンの他、炭化水素であればいかなるものでもよい。こういった炭化水素においては、炭素数の増加に伴って、還元性能は大きくなるため、上記のことは当然言える。

【0031】(ロ) 化合物としては、使用状態で前述の条件を満たしていればよく、その合成過程における、出発原料物質は特に限定されるものではなく、合成方法についても固相反応法、液相反応法等があるがとくに限定するものではない。さらに、複合酸化物の合成方法としては、上述のテトライソプロキシ錫とトリイソプロキシアルミニウムとを所定比で混合して、所定の生成物を得た後、これを焼成するアルコキシド法その他、塩化アルミニウム、塩化錫を出発物質とする塩化物法、さらに、金属錫、アルミニウムから得る金属酸化法等、いかなる方法によっても生成可能である。

【0032】(ハ) さらに前述の実施例においては、化合物をペレット状のまま酸化窒素を含むガス中に配設したが、これはハニカム状等いかなる形状に成形して使用

[0029] Result and sufficient resolution have been shown. Well, in case of diesel engine, usually in exhaust gas, because the ethylene or other unsaturated hydrocarbon is included, when it is adapted to this engine, hydrocarbon as the reducing gas is not added especially from separate system also and it is possible to purify carbonizing nitrogen.

## [0030] (Other another Working Example)

(イ) As reducing gas, if other than methane (13A), ethylene, propane (LPG) and the propylene which are shown with example above, it is a hydrocarbon, it is good any ones. Regarding such hydrocarbon, because as for reduction performance it becomes large attendant upon increase of carbon number, you can call above-mentioned thing naturally.

[0031] (ロ) As compound, if aforementioned condition should have been filled up with use state, synthesis process in, starting material substance is not something which especially is limited, there is a solid phase reaction method and a liquid phase reaction method etc, concerning the synthetic method but it is not something which especially is limited. Furthermore, mixing with above-mentioned tetra isopropoxy tin and tri isopropoxy aluminum at specified ratio as synthetic method of composite oxide, after acquiring the specified product, it is a generatable other than alkoxide method which calcines this, the chloride method which designates aluminum chloride and tin chloride as starting substance, furthermore, with, whatever method such as metal tin and metal oxidation method which you obtain from aluminum.

[0032] (ハ) Furthermore compound while it was a pellet it arranged in gas which includes nitrogen oxide regarding aforementioned Working Example, but forming in what shape

してもよい。

【0033】(ニ)さらに、上記の実施例においては、ガスエンジンを備えた燃焼・排気系1に於ける酸化窒素の処理についてその実施例を示したが、本願の方法はプラント等に於ける酸化窒素の処理等、いかなる場合に対しても使用することができる。また実施例においても、還元ガスとガスエンジンに供給される燃料ガスが異なったものであってもよい。さらに、流量制御器としてはマスフローコントローラその他、ニードルバルブ、キャピラリー等も採用できる。

【0034】(ホ)さらに、炭化水素としてメタンを使用する場合は、実施例のようにバイパス構成とする他、燃焼部に於ける状態を一部未燃ガスが発生する状態とし、メタンがそのまま排出されて、触媒反応部に供給される構成としてもよい。

【0035】尚、特許請求の範囲の項に図面との対照を便利にするために符号を記すが、該記入により本発明は添付図面の構成に限定されるものではない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願の排ガス浄化装置の構成を示す図

【図2】触媒を酸化錫、還元ガスをメタンとする場合の還元性能を示す図

【図3】触媒を複合酸化物、還元ガスをメタンとする場合の還元性能を示す図

【図4】錫／アルミニウム比1対1の複合酸化物触媒の経時変化を示す図

【図5】還元ガスをエチレンとする各触媒の還元性能を示す図

【図6】還元ガスをプロパンとする酸化錫の還元性能を示す図

【図7】還元ガスをプロピレンとする各触媒の還元性能を示す図

#### 【符号の説明】

6 触媒反応部

8 保温手段

such as honeycomb, it is possible to use this.

[0033] (ニ) Furthermore, Working Example was shown concerning treatment of nitrogen oxide in combustion \* exhaust system 1 which has gas engine regarding the above-mentioned Working Example, but vis-a-vis, in what case such as treatment of nitrogen oxide in plant etc you can use method of this application. In addition regarding Working Example, it is possible to be something where the fuel gas which is supplied to reducing gas and gas engine differs. Furthermore, other than mass flow controller, you can adopt also needle valve and the capillary etc as flow controller.

[0034] (ホ) Furthermore, when methane is used as hydrocarbon, like Working Example it makes state where part unburned gas generates state besides and the combustion section which are made by-pass constitution, methane is discharged that way, is possible as constitution which is supplied to the catalytic reaction section.

[0035] Furthermore code is inscribed in order in section of the claims to make contrast of drawing convenient, but this invention is not something which is limited in constitution of attached figure with said entry.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Constitution of exhaust gas cleaning equipment of this application is shown figure

[Figure 2] Catalyst reduction performance when tin oxide and reducing gas are designated as methane is shown figure

[Figure 3] Catalyst reduction performance when compound oxide and reducing gas are designated as methane is shown figure

[Figure 4] Change over time of composite oxide catalyst of tin/aluminum Comparative Example 1 anti-1 is shown figure

[Figure 5] Reduction performance of each catalyst which designates reducing gas as ethylene is shown figure

[Figure 6] Reduction performance of tin oxide which designates reducing gas as propane is shown figure

[Figure 7] Reduction performance of each catalyst which designates reducing gas as propylene is shown figure

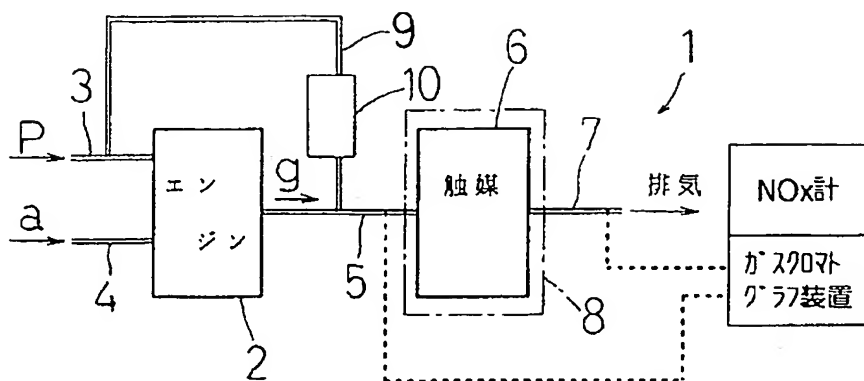
#### [Explanation of Reference Signs in Drawings]

6 catalytic reaction section

8 temperature-holding means

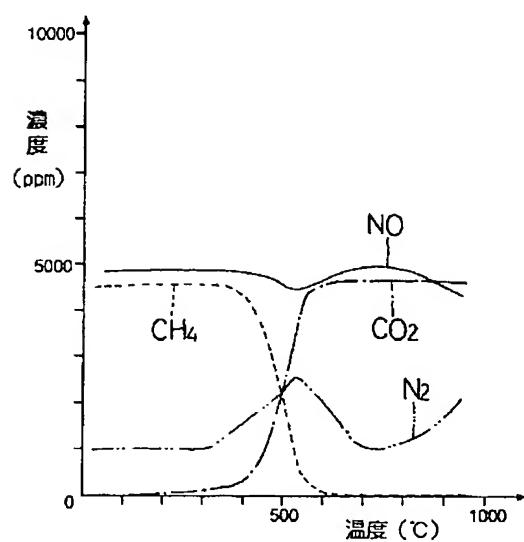
【図 1】

[Figure 1]



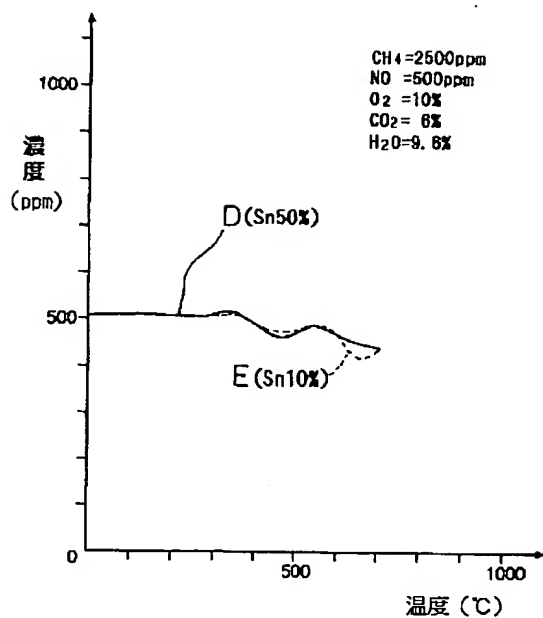
【図 2】

[Figure 2]



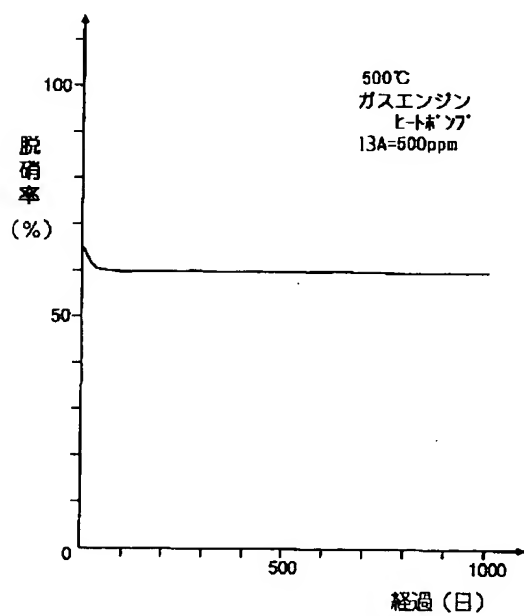
【図 3】

[Figure 3]



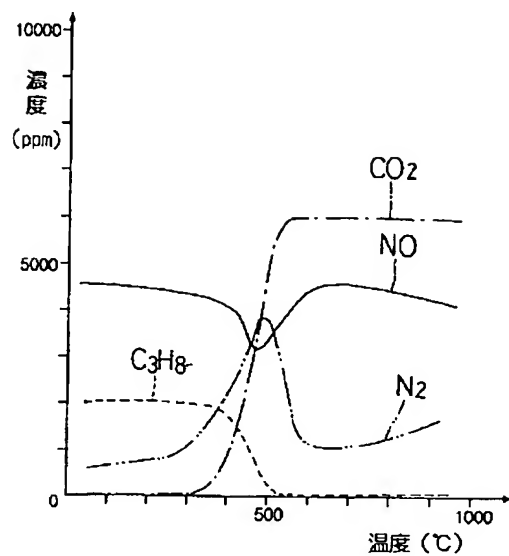
【図 4】

[Figure 4]



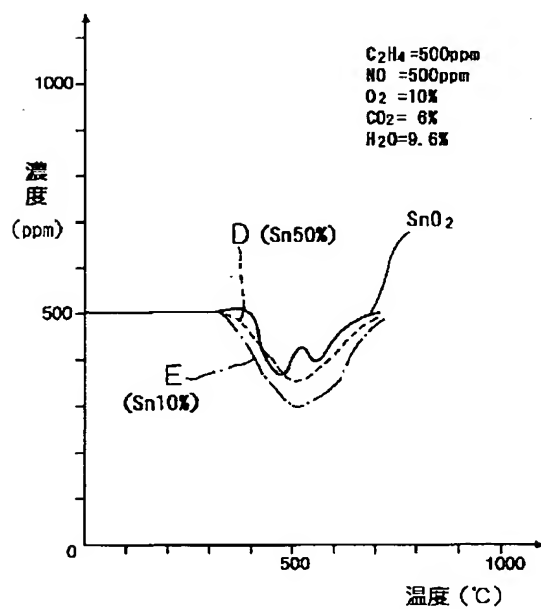


【図 6】



[Figure 6]

【図 5】



[Figure 5]

【図 7】

[Figure 7]

